

高级氧化法处理高盐废水的研究

刘勇

南京工大环境科技有限公司 江苏南京 210000

DOI: 10.12238/ems.v7i2.11689

[摘要] 高级氧化法是一种有效处理高盐废水的技术,能够通过生成强氧化性物质降解水中的有机污染物。该方法包括芬顿法、臭氧催化氧化、光催化氧化、电化学氧化和湿式空气氧化等多种技术。在芬顿法中,铁离子与过氧化氢反应生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基,具有较强的降解能力;臭氧催化氧化通过臭氧与催化剂的反应生成更多活性氧,增强氧化效果;光催化氧化利用光能激发催化剂,产生电子-空穴对,提高有机物降解率;电化学氧化通过电解反应生成氧化剂,适用于复杂污染物;湿式空气氧化则在高温高压下利用氧气降解难降解的有机物。

[关键词] 高盐废水;高级氧化法;处理方法

一、高盐废水

高盐废水广泛来源于印染、石油化工、食品加工、制革和农药生产等多个工业领域。这些行业的生产过程中,通常会使用大量盐类化学品,如氯化钠、氯化钙和硫酸钠,导致废水中溶解性总固体(TDS)的浓度显著增加。高盐废水中不仅含有大量的无机盐离子,如氯离子(Cl^-)、硫酸根(SO_4^{2-})、钠离子(Na^+)和钙离子(Ca^{2+}),还常常伴随有毒的有机污染物和重金属离子,使其组成更为复杂。

这类废水的盐浓度通常达到3.5%以上,表现出较强的渗透压特性,从而给废水处理带来很大挑战。在这种高盐环境下,传统的生物处理方法常常无法有效降解废水中的有机污染物,微生物的活性显著降低,进而影响其降解效率。同时,盐分的存在还可能抑制化学反应中的氧化剂活性,进而减缓有机物的去除速度。

如果未经处理的高盐废水直接排放到环境中,将引发一系列严重问题。首先,废水中高浓度的盐分将破坏水体的生态平衡,危及水生生物的生存,进一步降低生物多样性。盐分的积累还可能加剧土壤的盐碱化,进而影响农业生产和粮食安全。其次,废水中的有机污染物和重金属离子通过食物链积累,可能对人体健康产生潜在威胁。

因此,针对高盐废水的处理,需要同时解决盐分去除和有机污染物降解的问题。高盐环境对处理设备的耐腐蚀性提出了更高要求,增加了处理的成本。通过合理设计处理工艺、选择适应性强的技术手段,有望有效提高高盐废水的处理效率,实现环境保护和资源回收的双重目标。

二、高级氧化法

1. 高级氧化法概述

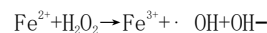
高级氧化法(AOPs)是一类通过生成高度活泼的氧化性自由基(如 $\cdot\text{OH}$)来降解废水中有机污染物的处理技术。这些自由基具有极强的氧化能力,能够快速破坏污染物的分子结构,分解复杂的有机物。高级氧化法包括多种技术,如臭氧氧化、光催化、芬顿反应等,其共同特点是能够在较低温度和压力下处理难降解的有机污染物,尤其适用于高盐和复杂成分的废水。

相比传统的物理或化学方法,高级氧化法不仅能够处理低浓度的有机污染物,还能去除废水中的难降解物质,如持久性有机污染物(POPs)。该方法在水处理过程中具有较高的

反应效率和较低的二次污染风险,因而受到广泛关注。尽管如此,高级氧化法在实际应用中仍面临着高成本和氧化剂消耗过快的问题。为了提高效率和降低成本,研究者正在不断探索新的催化剂和反应系统,并尝试将其与其他处理技术结合,提升整体的废水处理效果。

2. (类)芬顿法

芬顿法是一种经典的高级氧化技术,利用过氧化氢(H_2O_2)与二价铁离子(Fe^{2+})反应生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$),进而降解有机污染物。反应式为:



羟基自由基的强氧化性使其能高效破坏污染物的分子结构,广泛应用于废水治理中。

尽管芬顿法具有反应温和、操作简便、成本低、环境友好等优点,但其存在一些局限性。例如,芬顿反应的适用pH范围较窄,且在反应过程中常伴随铁泥生成,导致处理后的水需要额外的处理步骤。 H_2O_2 的利用率较低,也影响了反应的整体效率。

为了解决这些问题,研究者提出了一系列改进的类芬顿工艺,如光芬顿、电芬顿和改性芬顿等,这些技术能够通过引入新的催化剂或反应条件的调整,提升反应效率并拓宽其应用范围。例如,通过光照增强反应速率或电催化提供额外电子,可以有效提高反应效率,特别是在处理一些难以生物降解的污染物时。庞悦等人在实际印染废水处理中应用芬顿法时,发现当反应pH为3.5,投加 $0.15\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸亚铁和 $0.26\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 的30%双氧水时,出水的COD去除率可达到67.5%,且药剂成本为0.98元/吨水。

3. 臭氧催化氧化

臭氧催化氧化技术是一种高效的废水处理方法,通过臭氧在催化剂作用下生成强氧化性自由基(如 $\cdot\text{OH}$),进而降解水中的有机污染物。尽管臭氧作为一种强氧化剂,能够在低温低压条件下对多种有机污染物进行降解,但其氧化效率往往受到反应条件和催化剂选择的限制。因此,催化臭氧的引入极大地增强了臭氧的氧化能力。常见的催化剂包括过渡金属氧化物(如 MnO_2 、 Fe_2O_3)、 TiO_2 以及活性炭等,这些催化剂能够加速臭氧的分解,生成具有更强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 自由基,从而提高氧化反应的速率。

臭氧催化氧化在高盐废水处理方面具有一定的优势。传

统的生物处理方法通常受到盐分的抑制,而臭氧能够在高盐环境中继续发挥其强大的氧化作用。通过催化反应,生成的 $\cdot\text{OH}$ 自由基能够迅速攻击并破坏废水中的有机污染物分子,显著提高处理效率。此外,臭氧催化氧化还能够有效去除某些难降解的有毒有机物,如持久性有机污染物(POPs)和农药残留等。

尽管臭氧催化氧化具有较高的氧化效率,但其实际应用中仍面临一些挑战。首先,臭氧的生成和使用需要大量的能源,且臭氧本身不稳定,易分解。其次,催化剂的选择与回收也直接影响工艺的经济性。例如,在臭氧投加量为 $400\text{ mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$ 和催化剂投加量为 $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的最佳工艺条件下,李阳等采用的 $\text{Cu/Mn-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在90分钟的反应后,能够使煤制天然气高盐废水中的COD去除率达到58.9%,并且催化剂在连续试验中表现出良好的稳定性。

4. 光催化氧化

光催化氧化利用光能激发催化剂产生电子-空穴对,并利用这些活性物质生成强氧化性的自由基(如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 等),从而降解废水中的有机污染物。常用的光催化剂包括二氧化钛(TiO_2)和其他半导体材料。这些催化剂在紫外线(UV)或可见光照射下吸收光能,产生的电子-空穴对能够与水分子和氧气反应,生成强氧化剂进行有机污染物的降解。

在处理高盐废水时,光催化氧化的优势体现在其对复杂成分废水的适应性。光催化反应不仅可以在高盐环境下进行,而且能够去除水中的难降解有机物,如染料、农药和工业废水中的有毒物质(降解原理见图1)。由于催化剂在反应过程中不被消耗,因此光催化氧化是一种较为环保和可持续的技术。特别是 TiO_2 作为光催化剂,具有较高的稳定性和较强的抗腐蚀性,适合在高盐和复杂污染环境下使用。

尽管光催化氧化具有显著的优势,其应用也面临一些挑战。首先,光催化反应的效率受限于光源的强度和催化剂的光吸收能力。紫外线光源成本较高,且催化剂的再生和回收问题需要解决。其次,光催化过程对反应条件(如pH值、温度等)较为敏感,高盐废水中离子成分的干扰可能会影响催化剂的活性。为了克服这些问题,研究者正在致力于开发新型光催化材料,例如可见光响应的半导体催化剂,以降低能耗并提高催化效率。

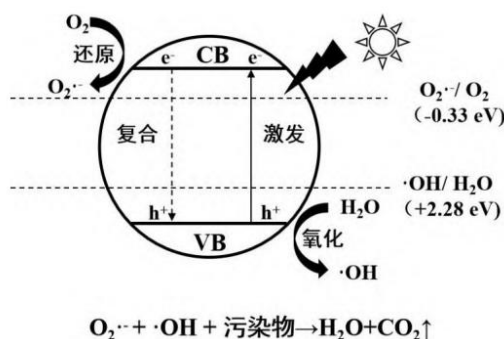


图1 光催化氧化降解污染物原理

5. 电化学高级氧化

电化学高级氧化技术通过电解反应产生强氧化性物质,如 $\cdot\text{OH}$ 自由基、臭氧(O_3)和过氧化氢(H_2O_2),从而实现废水中有机污染物的有效降解。该方法在处理过程中,不依赖

于危险的化学药剂,而是利用电流驱动电极反应,生成氧化剂,具有操作简单、安全性高等优点。特别是在高盐废水的处理方面,电化学氧化表现出良好的适应性,因为盐分在电解反应中会参与并促进氧化物质的生成,提高整体处理效果。

电化学氧化的原理主要依赖于电解反应。在电流通过电极时,溶解在废水中的盐分(如 NaCl)会被分解,产生氯气和氢气,并进一步生成氯酸盐、次氯酸盐等氧化物质。这些氧化剂具有强氧化能力,能够有效降解有机污染物。常见的电极材料包括钛、铂、碳等,它们在电流作用下能够促进氧化反应的进行。通过合理选择电极材料和调节电解条件,可以优化氧化反应的效率,特别适用于处理那些难以生物降解的有机物。

在高盐废水处理中,电化学氧化不仅能够去除大量有机污染物,还能有效减轻盐分对传统生物处理方法的抑制作用。徐伟东等采用石墨作为阴极、钛涂二氧化钌作为阳极的二维电芬顿系统,在处理页岩气采出水时,废水中的COD去除率高达45.1%,并显著提高了废水的可生化性。然而,电化学氧化过程也面临一些挑战,尤其是会产生大量的电解气体,如氯气,这些气体对环境和工作人员存在一定的危害。因此,系统设计时必须考虑气体的处理和排放问题。

6. 湿式空气氧化

湿式空气氧化(WAO)是一种利用氧气(或空气)在高温高压条件下对废水中有机污染物进行氧化分解的技术。在这一过程中,废水通过氧气或空气的接触与反应,产生活性氧化物质(如 $\cdot\text{OH}$ 、 O_2^- 等),这些氧化物质能够高效降解水中的有机物。湿式空气氧化通常在 150°C 至 300°C 的温度范围内、3-5 MPa的压力下进行,因此适用于处理高盐废水中较为复杂和难降解的有机污染物。

在处理高盐废水时,湿式空气氧化能够有效克服高盐对生物降解的抑制作用。盐分不会干扰氧化反应,反而能通过增强溶解氧的传递提高处理效率。反应过程中,水中的有机物被氧化分解为简单的无机物,如水、二氧化碳和氮气等,减少了废水中的污染负荷。湿式空气氧化能够同时去除废水中的某些溶解性盐分,减少废水的盐度。

三、结语

高盐废水的处理方法在不断发展,特别是高级氧化法在这一领域显示出显著的优势。芬顿法、臭氧催化氧化、光催化氧化、电化学氧化和湿式空气氧化等技术,均能够有效降解废水中的有机污染物,并在不同环境条件下展现了良好的适应性。尽管每种技术都有其局限性,如催化剂的选择、操作成本等问题,但通过优化工艺参数和组合应用,有望提高处理效率和降低成本。

【参考文献】

- [1]高小龙.煤化工高盐废水分盐结晶运行实践[J].煤炭加工与综合利用,2024,(11):82-87.
- [2]庞悦,楼洪海,邵睿,等.芬顿氧化深度处理实际印染废水研究[J].水处理技术,2023,49(05):40-44.
- [3]徐伟冬.电芬顿氧化降解页岩气采出水中有机物过程研究[D].华东理工大学,2021.
- [4]胡诗越,原金海,唐倩,等.湿式催化氧化法处理高浓度高盐毒死蜱废水[J].精细化工,2022,39(04):819-827.